

537947
10/537947

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
8 juillet 2004 (08.07.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/056702 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C01B 25/45

Gif-usr-Yvette (FR). MARTINET, Sébastien [FR/FR];
55bis, rue de Stalingrad, F-38000 Grenoble (FR). LE
CRAS, Frédéric [FR/FR]; Combe Bougey, F-38470 Notre
Dame de l'Osier (FR). BOURBON, Carole [FR/FR]; Les
Fourcoules, F-38590 Saint-Michel de Saint-Geoirs (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/050172

(22) Date de dépôt international :
15 décembre 2003 (15.12.2003)

(74) Mandataire : POULIN, Gérard; c/o Brevatome, 3 rue du
Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(25) Langue de dépôt : français

(81) États désignés (national) : CN, JP, US.

(26) Langue de publication : français

(84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(30) Données relatives à la priorité :
02/15915 16 décembre 2002 (16.12.2002) FR

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : COM-
MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR];
31-33 rue de la Fédération, F-75752 Paris 15ème (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
FRANGER, Sylvain [FR/FR]; 1, rue A. Pécard, F-91190

(54) Title: METHOD FOR PREPARING INSERTION COMPOUNDS OF AN ALKALI METAL, ACTIVE MATERIALS CON-
TAINING SAME, AND DEVICE COMPRISING SAID ACTIVE MATERIALS

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION DE COMPOSES D'INSERTION D'UN METAL ALCALIN, MATERIAUX ACTIFS
LES CONTENANT, ET DISPOSITIFS COMPRENANT CES MATERIAUX ACTIFS

(57) Abstract: The invention concerns a method for preparing an alkali metal insertion compound, which consists in carrying out the following successive steps: a) contacting an organic complex of a transition metal or of a mixture of transition metals M in oxidation state higher than 2, with an alkali metal A in ionic form, and with a species of formula $H_b(XO_4)$, wherein X is selected among Si, S, Al, P, Ge, As, Mo, and b is equal to 0 to 5, in a liquid medium in a closed chamber; bringing the chamber to a temperature T which enables decomposition of the organic complex in said liquid medium; bringing the temperature and the pressure in the chamber to room temperature and atmospheric pressure and recovering the insertion compound of an alkali metal of formula $AMXO_4$, wherein M is in oxidation state higher than 2.

(57) Abrégé : Procédé de préparation d'un composé d'insertion d'un métal alcalin, dans lequel on réalise les étapes successives suivantes : a) on met en contact un complexe organique d'un métal de transition ou d'un mélange de métaux de transition M dans un état d'oxydation supérieur à 2, avec un métal alcalin A sous forme ionique, et avec une espèce de formule $H_b(XO_4)$, où X est choisi parmi Si, S, Al, P, Ge, As, Mo, et b vaut de 0 à 5, dans un milieu liquide dans une enceinte fermée ; on porte l'enceinte à une température T qui permet la décomposition du complexe organique dans ledit milieu liquide ; on ramène la température et la pression dans l'enceinte jusqu'à la température ambiante et la pression atmosphérique et l'on récupère le composé d'insertion d'un métal alcalin de formule $AMXO_4$, dans laquelle M est à l'état d'oxydation +2.

WO 2004/056702 A2

PROCEDE DE PREPARATION DE COMPOSES D'INSERTION
D'UN METAL ALCALIN, MATERIAUX ACTIFS LES CONTENANT,
ET DISPOSITIFS COMPRENANT CES MATERIAUX ACTIFS

5

DESCRIPTION

La présente invention concerne un procédé de
préparation de composés d'insertion d'un ion alcalin,
tel que l'ion lithium, plus précisément de composés
10 d'insertion d'un ion alcalin à structure polyanionique.

L'invention a également trait aux composés
d'insertion, notamment au lithium, ainsi obtenus.

L'invention est relative, en outre, aux
matériaux actifs contenant lesdits composés
15 d'insertion, tels que des matériaux actifs d'électrode
positive.

Enfin, l'invention concerne les dispositifs
contenant lesdits composés et/ou matériaux actifs,
comme par exemple les dispositifs électrochromes et les
20 accumulateurs ou batteries.

Les accumulateurs au lithium sont de plus
en plus utilisés comme sources d'énergie autonomes, en
particulier, dans les équipements portables, tels que
les ordinateurs, les téléphones, les assistants
25 personnels, les caméscopes, etc., où ils tendent à
remplacer progressivement les accumulateurs
nickel-cadmium (NiCd) et nickel-hydrure métallique
(NiMH). Cette évolution découle du fait que les
performances des accumulateurs au lithium en termes de
30 densité d'énergie (Wh/kg, Wh/l) sont largement

supérieures à celles des deux filières citées précédemment.

Les composés actifs d'électrodes utilisés dans ces accumulateurs sont principalement LiCoO_2 ,
5 LiNiO_2 et LiMn_2O_4 pour l'électrode positive et du carbone, tel que du graphite ou du coke, etc., pour l'électrode négative. Les capacités théoriques et pratiques de ces composés sont respectivement de
10 275 mAh/g et 140 mAh/g pour LiCoO_2 et LiNiO_2 , et de 148 mAh/g et 120 mAh/g pour LiMn_2O_4 , pour une tension de fonctionnement par rapport au lithium métallique voisine de 4 volts.

La plupart des systèmes d'accumulateurs actuellement commercialisés utilisent ainsi le couple
15 LiCoO_2/C , mais il se pose de nombreux problèmes de coût et de toxicité qui sont liés à l'élément cobalt, et des problèmes de sécurité intrinsèque du système liés à l'instabilité et/ou la réactivité de $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, vis-à-vis de l'électrolyte utilisé.

20 De la même manière, les oxydes de nickel posent des difficultés importantes, de nouveau à cause de leur toxicité élevée.

Les oxydes de manganèse, quant à eux, et particulièrement la famille de structure spinelle
25 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2-x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,33$), sont en mesure de démontrer des performances électrochimiques comparables à celles des oxydes de cobalt et de nickel. Il apparaît de plus que la plus grande abondance naturelle du manganèse et la plus faible toxicité de ses oxydes par rapport au
30 cobalt et au nickel sont un avantage important pour leur large utilisation dans les accumulateurs.

Dans le cas particulier de LiMn_2O_4 , il est néanmoins établi que son usage combiné avec des électrolytes formulés pour un fonctionnement au voisinage de 4 volts par rapport au lithium métallique qui contiennent de l'hexafluorophosphate de lithium débouche sur une dissolution progressive de l'oxyde de manganèse et par voie de conséquence sur une durée de vie plus réduite de l'accumulateur.

Deux familles de composés utilisés pour les réactions électrochimiques sont, d'une part, la famille isotype de l'olivine et, d'autre part, la famille du Nasicon ; rappelons que la dénomination Nasicon signifie sodium (Na) superionic conductor et que ce composé répond à la formule $\text{Na}_x\text{M}_2\text{X}_3\text{O}_{12}$. Ces deux familles sont constituées d'éléments équivalents et se différencient uniquement par le rapport nombre de polyanions/nombre de lithium et par leur structure cristalline. En effet, la famille isotype de l'olivine a une maille cristalline orthorhombique et la famille isotype du Nasicon de formule $\text{A}_x\text{M}_2\text{X}_3\text{O}_{12}$ a une maille rhombohédrique.

Des matériaux de structure isotype de l'olivine à maille cristalline orthorhombique, tel que $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$, par exemple LiFePO_4 (triphylite) ont l'avantage d'être potentiellement peu coûteux et non toxiques. Dans le cas de LiFePO_4 , l'insertion/extraction du lithium se déroule selon un processus biphasé à 3,45 V/Li+/Li, ce qui rend ce composé stable dans la quasi-totalité des solvants organiques. De plus, il se révèle bien plus stable à l'état chargé (« FePO_4 ») en présence d'électrolyte que

les oxydes précédemment cités, induisant une grande sûreté d'utilisation dans les accumulateurs.

Cependant, le problème majeur de cette famille de composés est leurs faibles conductivités électronique et ionique à température ambiante. Ainsi, ceci limite la cinétique d'insertion/désinsertion du lithium au sein de la structure hôte et l'utilisation de ces composés à des régimes de charge/décharge relativement faibles.

Par ailleurs, les composés de structure Nasicon, c'est-à-dire de formule $A_xM_2(XO_4)_3$ où A est un métal alcalin, M est un métal de transition et X représente Si, P, S, Mo ou Ge, présentent également un intérêt en tant que matériau actif d'électrode positive, en particulier grâce à leur conductivité ionique des ions lithium élevée. Mais, de même, que les composés de structure olivine, ils sont de mauvais conducteurs électroniques, ce qui limite leur usage.

En outre, du fait de leur mauvaise cinétique électrochimique, les composés de la famille de l'olivine, tel que $LiFePO_4$, ne peuvent être utilisés comme matériaux actifs dans un dispositif électrochrome.

Historiquement et dans la littérature, par exemple dans le document de A. YAMADA et al. « Optimized $LiFePO_4$ for lithium battery cathodes », Journal of the Electrochemical Society, 148(3) A224-A229 (2001), et dans le document de S. YANG et al « Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes », Electrochemistry Communications 3(2001), 505-508, les procédés de synthèse permettant, de

manière générale, d'obtenir les composés de formule LiMXO_4 , dans laquelle M représente un métal de transition ou un mélange de métaux de transition, et X représente P, Si, S, Al, Ge ou As, etc., sont des
5 procédés utilisant des réactifs exclusivement à l'état solide et mettant en jeu des températures élevées, à savoir généralement supérieures à 600°C.

Ces procédés comportent de nombreux défauts, aussi bien en ce qui concerne les réactifs utilisés,
10 que les conditions de leur mise en œuvre et que les produits obtenus.

Ainsi, les réactifs utilisés dans ces procédés de synthèse, tels que Li_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_a(\text{XO}_4)_b$ et les sels du métal M^{2+} présentent plusieurs
15 inconvénients : ils rejettent des gaz nocifs, tels que NO_x et NH_3 , lors de leur dégradation thermique et ils nécessitent l'emploi d'une atmosphère inerte, par exemple d'argon ou d'azote, en particulier lorsque $\text{M} = \text{Fe}$, afin de conserver le degré d'oxydation (+II),
20 ce qui rend leur manipulation extrêmement contraignante.

La synthèse est longue - sa durée peut dépasser 24 heures - et est réalisée dans des conditions que l'on peut qualifier de sévères au
25 niveau, en particulier, de la température qui est extrêmement élevée. En outre, des sous-produits toxiques peuvent être formés lors de la synthèse.

Enfin, ces procédés, dits « de synthèse tout solide », conduisent à des produits finaux, par exemple
30 du LiFePO_4 , sous la forme de particules dont la morphologie n'est absolument pas homogène, aussi bien

quant à leur forme que quant à leur taille, comme cela est montré sur la figure 1 ou des agglomérats de LiFePO_4 sont nettement visibles.

Cette hétérogénéité de la morphologie du produit fait que ses propriétés, en tant que matériau cathodique, ne sont pas bonnes, et que, par voie de conséquence, les performances des accumulateurs qui mettent en œuvre ces composés ne sont pas satisfaisantes.

De plus, les composés synthétisés par les procédés de l'art antérieur ne sont pas d'une grande pureté, et ils nécessitent souvent une étape supplémentaire de purification avant leur utilisation, par exemple avant leur intégration dans l'électrode positive d'un accumulateur.

Notamment dans le cas de LiFePO_4 , les composés obtenus par la voie de synthèse « tout solide », mènent à des teneurs en Fe^{3+} élevées, préjudiciables à la capacité spécifique du matériau.

L'inhomogénéité des particules engendre nécessairement une dispersion de réponse des particules, ce qui pose des problèmes de gestion de l'état de charges des accumulateurs.

La présence de l'impureté Fe^{+++} est préjudiciable à la capacité, puisque seul le Fe^{++} participe à la réaction électrochimique.

Il existe donc un besoin pour un procédé de préparation de composé d'insertion d'un métal alcalin qui soit simple, rapide, sûr, fiable, « propre », peu coûteux, qui mette en œuvre des produits de départ non

toxiques, qui génère peu de sous-produits et de déchets, éventuellement nocifs.

Il existe encore un besoin pour un procédé de préparation de composés d'insertion d'un métal alcalin, qui donne des produits finaux d'une grande pureté, de morphologie parfaitement contrôlée et homogène, qui présentent d'excellentes propriétés de cinétique électrochimique et des conductivités électronique et ionique élevées, et qui puissent être utilisés à des régimes de charge/décharge élevés.

En d'autres termes, il existe un besoin pour un composé d'insertion d'un métal alcalin, tel que le lithium, qui donne des résultats en matière de réaction chimique excellents et, par voie de conséquence, qui possède des propriétés excellentes en tant que matériau cathodique dans un accumulateur.

Ces propriétés doivent aller de pair, en particulier avec un faible coût, une faible toxicité, une grande stabilité dans les solvants organiques et électrolytes, permettant la mise en œuvre de ces composés d'insertion sur une longue durée et avec une grande fiabilité dans des dispositifs, tels que les accumulateurs et les dispositifs électrochromes.

Le but de la présente invention est de fournir un procédé de préparation d'un composé d'insertion d'un métal alcalin, tel que le lithium, qui réponde aux besoins indiqués ci-dessus.

Le but de la présente invention est encore de fournir un procédé de préparation d'un composé d'insertion d'un métal alcalin, tel que le lithium, qui ne présente pas les inconvénients, défauts, limitations

et désavantages des procédés de l'art antérieur et qui résolve les problèmes des procédés de l'art antérieur.

Ce but et d'autres encore sont atteints, conformément à l'invention, par un procédé de
5 préparation d'un composé d'insertion d'un métal alcalin, dans lequel on réalise les étapes successives suivantes :

- 10 a) on met en contact un complexe organique d'un métal de transition ou d'un mélange de métaux de transition M dans un état d'oxydation supérieur à 2, avec un métal alcalin A sous forme ionique, et avec une espèce de formule $H_b(XO_4)$, où X est choisi parmi Si, S, Al, P, Ge, As, Mo, et b vaut
15 de 0 à 5, dans un milieu liquide dans une enceinte fermée ; on porte l'enceinte à une température T qui permet la décomposition du complexe organique dans ledit milieu liquide ;
20 b) on ramène la température et la pression dans l'enceinte jusqu'à la température ambiante et la pression atmosphérique et l'on récupère le composé d'insertion d'un métal alcalin de formule $AMXO_4$, dans
25 laquelle M est à l'état d'oxydation +2.

Le procédé selon l'invention comprend une succession spécifique d'étapes spécifiques.

30 Le procédé selon l'invention est fondamentalement différent des procédés de l'art antérieur, aussi bien en ce qui concerne la nature de chacune des étapes que leur succession.

Dans le procédé selon l'invention, la synthèse est réalisée en milieu liquide alors que dans les procédés de l'art antérieur, la synthèse est réalisée en mettant en contact des réactifs solides.

5 En outre, le procédé selon l'invention met en œuvre un complexe organique dans lequel le métal est dans un état d'oxydation particulier supérieur à II, par exemple égal à 3 (III).

10 Le procédé selon l'invention utilise, pour la synthèse, des produits de départ de faible coût et qui sont facilement disponibles dans le commerce.

 Ces réactifs ne sont pas toxiques. Ils ne rejettent pas de gaz nocifs et, de ce fait, il n'est pas nécessaire de prévoir une atmosphère inerte d'argon
15 ou d'azote avec toutes les contraintes que cela impose.

 Cet avantage, essentiellement lié au fait que dans le complexe organique spécifique mis en œuvre selon l'invention, le métal M est déjà à un degré d'oxydation, de préférence égal à III, et non à un
20 degré d'oxydation de II, comme dans l'art antérieur, est particulièrement mis en évidence dans le cas où $M = Fe$.

 Selon l'invention, la partie organique du complexe, encore appelé précurseur de M (par exemple,
25 précurseur de Fe), se dégrade sous l'effet de la température et libère des entités extrêmement réductrices qui vont quantitativement faire passer l'ensemble du métal M, initialement à un état d'oxydation supérieur à III, par exemple égal à III, à
30 un état d'oxydation égal à II, le métal dans cet état pourra alors réagir avec un métal alcalin sous forme

ionique présent dans l'enceinte pour donner le composé final AMXO_4 , par exemple LiMXO_4 .

Le procédé selon l'invention est rapide, à titre d'exemple, il ne dure généralement que de 2 à 3 heures, alors que les procédés de synthèse par voie solide de l'art antérieur ont une durée généralement supérieure à 24 heures.

Le procédé selon l'invention est un procédé propre, qui, outre l'utilisation de produits de départ non toxiques, ne génère pas de sous-produits toxiques.

Le procédé selon l'invention donne un produit final d'une grande pureté ; supérieure à la pureté des matériaux de l'art antérieur. De ce fait, les composés selon l'invention ne nécessitent aucune étape supplémentaire de purification avant leur utilisation, par exemple avant leur intégration dans le matériau d'électrode positive d'un accumulateur.

Le composé obtenu, grâce à son procédé de préparation, présente une morphologie parfaitement contrôlée, quant à la taille et à la forme des particules qui le constituent. Les particules sont parfaitement homogènes en forme et en taille, au contraire des particules des composés préparés par les procédés de l'art antérieur, notamment par synthèse, dite « tout solide », qui ne sont absolument pas homogènes, qui sont « inhomogènes ».

Ce contrôle de la morphologie, cette homogénéité de la taille et de la forme conduisent à d'excellentes performances pour les accumulateurs intégrant les composés de l'invention, en ce qui concerne la puissance, la stabilité et la sûreté.

L'invention concerne, en outre, un composé d'insertion d'un métal alcalin de formule $AM(XO_4)$, où A est choisi parmi les métaux alcalins, X est choisi parmi Si, S, Al, P, Ge, et Mo, et M est à l'état d'oxydation +2, caractérisé en ce qu'il présente une teneur en métal (M) à un état d'oxydation supérieur à 2, par exemple en métal M (III) inférieure à 5 % en poids, de préférence inférieure à 1 % en poids.

L'invention concerne également un matériau actif d'électrode comprenant le matériau selon l'invention, ou préparé par le procédé selon l'invention.

L'invention est aussi relative à une électrode positive comprenant ledit matériau actif à l'accumulateur comprenant ladite électrode et à un dispositif électrochrome comprenant le composé selon l'invention, ou préparé par le procédé selon l'invention.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée qui va suivre, donnée à titre illustratif et non limitatif et faite en référence aux dessins joints dans lesquels :

- la figure 1 est une microphotographie réalisée au microscope électronique à balayage de particules de $LiFePO_4$ préparées par un procédé de l'art antérieur de synthèse « tout solide » à haute température (600°C) ;
- la figure 2 est une microphotographie réalisée au microscope électronique à balayage (MEB), de particules de $LiFePO_4$

5 préparées par le procédé selon l'invention (exemple 1) avec un refroidissement linéaire, par inertie du réacteur, du mélange réactionnel. Le repère indiqué représente 20 μm ;

10 - la figure 3 est une microphotographie réalisée au microscope électronique à balayage (MEB) de particules de LiFePO_4 préparées par le procédé selon l'invention (exemple 1) avec un refroidissement par paliers du mélange réactionnel, le repère indiqué représente 20 μm .

15 De manière détaillée, le procédé selon l'invention comprend, dans une étape essentielle a), la mise en contact d'un complexe organique d'un métal de transition ou d'un mélange de métaux de transition M dans un état d'oxydation supérieur à 2 avec un métal alcalin A sous forme ionique et avec une espèce $\text{H}_b(\text{XO}_4)$,
20 où X est choisi parmi Si, S, Al, Ge, As, et Mo, et b vaut de 0 à 5, dans un milieu liquide dans une enceinte fermée.

25 Le métal alcalin A est avantageusement choisi parmi Li et Na, il est de préférence introduit sous la forme d'un sel de métal alcalin de formule $\text{A}_a\text{H}_b(\text{OX}_4)$, où a vaut de 1 à 5, par exemple 2. De préférence, X est P. Un sel de métal alcalin $\text{A}_a\text{H}_b(\text{XO}_4)$ préféré est Li_2HPO_4 .

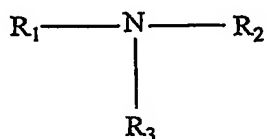
30 L'état d'oxydation du métal M est avantageusement de 3 à 5.

De préférence, l'état d'oxydation du métal M est égal à 3 (III).

Le métal M est choisi avantageusement parmi les métaux de transition, tels que Mn, Fe, Ni, Co,... et leurs mélanges.

Par complexe organique, on entend un composé dans lequel le métal M est lié, par exemple par une liaison covalente, ionique ou de coordination à au moins un ligand organique. Ce complexe organique est aussi appelé précurseur du métal M.

Avantageusement, selon l'invention, ledit ligand est choisi parmi les composés organiques de formule :



15

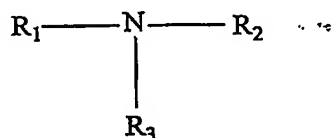
c'est-à-dire parmi les composés organiques comprenant une fonction nitrile. Dans la formule ci-dessus, au moins un parmi R_1 , R_2 et R_3 comprend au moins un atome d'oxygène.

R_1 , R_2 et R_3 sont indépendamment choisis parmi les radicaux carboxyalkyle (1-4C), par exemple carboxyméthyle, carboxyéthyle, etc.

Un exemple préféré dudit ligand est l'acide nitrilotriacétique de formule $N(CH_2CO_2H)_3$ ou l'acide éthylènedioxyéthylènedinitriletétraacétique (appelé EGTA).

Ledit complexe organique est, de préférence, préparé dans une étape préalable à l'étape a), en mettant en contact, dans un milieu liquide, un sel du métal M à l'état d'oxydation supérieur à 2 avec
5 un composé organique.

Ledit composé organique répond de préférence à la formule :



10

décrite plus haut.

Le sel de métal est avantageusement un sel de métal (III), et ledit métal est, de préférence, le fer. Le sel peut être choisi parmi les sulfates,
15 nitrates, chlorures, acétates, citrates, carboxylates, etc., du métal M, il pourra s'agir avantageusement de sulfate de fer (III).

La mise en contact du composé organique et du sel de métal M est réalisée en milieu liquide à l'instar de l'étape a) du procédé de l'invention. De ce fait, si le procédé selon l'invention comprend, en outre, cette étape préalable de préparation du complexe organique, l'ensemble du procédé sera toujours réalisé
20 en milieu liquide avec tous les avantages présentés par un tel mode de synthèse par rapport aux procédés opérant par voie solide.
25

Le milieu liquide pour la synthèse du complexe organique est choisi parmi l'eau ; les

solvants organiques, tels que les alcanes liquides, par exemple le dodécane, le tributylphosphate (TBP) ; et leurs mélanges.

La mise en contact du sel de métal et du composé organique est généralement réalisée à une température suffisante pour obtenir la décomposition du complexe et la création de radicaux réducteurs.

Par exemple, une solution aqueuse du sel de métal, par exemple de sulfate de fer (III), est portée à ébullition pendant au moins une heure, en présence du composé, agent organique portant une fonction nitrile et comportant au moins un atome d'oxygène, tel que l'acide nitriloacétique.

A l'issue de la réaction, on récupère le complexe organique de métal, par exemple de métal (III) obtenu généralement sous la forme d'un précipité et généralement on le lave et on le sèche.

Dans l'étape a), le complexe organique, qu'il soit préparé ou non lors de l'étape éventuelle préalable décrite ci-dessus, est mis en contact généralement avec un sel de métal alcalin, tel qu'un sel de lithium $\text{Li}_a\text{H}_b(\text{XO}_4)$, par exemple Li_2HPO_4 .

Cette mise en contact a lieu en milieu liquide. Ledit milieu liquide est généralement le même que celui utilisé pour l'étape préalable éventuelle de synthèse du complexe organique.

Cette mise en contact est réalisée dans une enceinte fermée, dans un vase clos, par exemple dans un réacteur scellé hermétiquement, ou autoclave.

On applique au milieu réactionnel des conditions solvothermales (hydrothermales dans le cas

où le solvant est de l'eau), c'est-à-dire que la température de travail est supérieure à la température d'ébullition du solvant. La température est une température qui permet la décomposition du complexe
5 dans le milieu liquide, et du fait que l'on se trouve dans une enceinte fermée la pression n'est pas contrôlée et se déduit de la relation $PV = nRT$. Dans le cas où le milieu est de l'eau, la pression dans l'autoclave est fixée par la vapeur d'eau (diagramme
10 d'état P, T de l'eau) et atteint à la température de consigne de 200°C, la valeur de 20 bars.

La mise en contact a généralement lieu sous agitation.

Le chauffage est poursuivi pendant une
15 durée de 1 à 10 heures, pendant laquelle la pression et la température décrite ci-dessus sont maintenues. A l'issue de cette durée, on arrête l'agitation et le chauffage et on ramène la température et la pression dans l'enceinte (la température du mélange) jusqu'à la
20 température ambiante et la pression atmosphérique.

Il est à noter que, avantageusement selon l'invention, la morphologie du matériau final obtenu, c'est-à-dire sa taille et sa forme, peut être ajustée selon les conditions du refroidissement : ainsi, un
25 refroidissement lent avec une vitesse de refroidissement, par exemple de 0,5 à 2°C/mn conduira généralement à des particules de produit final d'une taille de 20 à 40 µm.

Une fois que le mélange (le réacteur) est
30 revenu à la température ambiante et à la pression atmosphérique, on ouvre l'enceinte, le réacteur, et on

procède à la récupération du produit final, qui est un solide et qui se présente généralement sous la forme de particules, par exemple d'une poudre, généralement précipitée au fond du réacteur.

5 La récupération est effectuée, par exemple par filtration ou sédimentation.

 Le produit récupéré à l'issue de l'étape b) est ensuite généralement lavé, par exemple avec de l'eau désionisée, puis séché, éventuellement sous vide,
10 généralement à une température de 80 à 150°C.

 Le produit final, qui est un composé d'insertion d'un métal alcalin, répond à la formule $AMXO_4$, où A, M et X ont déjà été définis plus haut. $AMXO_4$ est une écriture globale qui transcrit simplement
15 le fait que cette synthèse conduit à la formation d'un composé polyanionique mixte de métaux alcalins et de métaux de transition. Ce composé de squelette polyanionique appartient aux familles des phosphates, des silicates, des molybdenates, des germanates, des
20 sulfates ou leurs mélanges.

 Le composé d'insertion d'un métal alcalin selon l'invention est un produit d'une grande pureté, au contraire des produits similaires obtenus par des procédés de l'art antérieur. Cette pureté est montrée,
25 par exemple, par le diagramme de diffraction des rayons X des poudres qui ne présente aucun pic parasite, quel que soit le mode de refroidissement utilisé.

 Cette pureté est démontrée également par les autres analyses physicochimiques, telles que le
30 dosage redox et l'analyse élémentaire.

Le composé selon l'invention a une teneur en métal (M) à un état d'oxydation supérieur à 2 (II), qui est une impureté, par exemple une teneur en métal M (III), tel que Fe (III) inférieure à 5 % en poids, de
5 préférence inférieure à 1 %.

Cette grande pureté est fondamentalement liée aux caractéristiques spécifiques du procédé selon l'invention.

Le produit selon l'invention se présente
10 généralement sous la forme de particules que l'on peut appeler aussi grains, les particules ayant, par exemple, la forme de cylindres, de cubes, de polyèdres, la taille de ces particules ou grains est définie, selon leur géométrie, par leur dimension la plus
15 caractéristique, la plus représentative, ainsi pour des particules en forme de cylindre, la taille sera définie par leur diamètre ou leur longueur. L'ensemble de ces particules peut être défini comme formant une poudre.

Les particules du composé selon l'invention
20 ont, comme on l'a vu, une taille variable, parfaitement contrôlée, grâce au réglage de la vitesse de refroidissement et/ou du profil de celle-ci. Cette taille, par exemple, le diamètre, dans le cas de particules cylindriques est de 0,1 à 50 µm.

25 Les particules des composés, selon l'invention, du fait des caractéristiques du procédé, ont une morphologie parfaitement contrôlée et sont homogènes, aussi bien au niveau de leur forme que de leur taille.

30 Cela signifie que par une certaine quantité de particules, les particules qui présentent une

déviations par rapport à la forme moyenne, recherchée, sont dans une proportion très faible, par exemple inférieure à 20 %, de préférence inférieure à 10 %, par observation au MEB.

5 On peut aussi indiquer que les particules selon l'invention, au contraire des particules préparées par les procédés de l'art antérieur (voir, par exemple, la figure 1) ne présentent pas d'agglomérats.

10 Pour ce qui est de la taille, les particules sont également homogènes, c'est-à-dire que si l'on considère la répartition de la taille des grains obtenus à l'issue du procédé pour une synthèse donnée, l'écart à la valeur moyenne de la taille des
15 particules est généralement inférieur à 20 %, de préférence inférieur à 10 %, de préférence encore inférieur à 1 %.

 L'invention concerne, en outre, des matériaux actifs d'électrode, en particulier
20 d'électrode positive contenant un ou plusieurs composés, tels que décrits plus haut.

 Dans de tels matériaux actifs d'électrode, en particulier d'électrode positive, les composés selon l'invention peuvent éventuellement être associés à un
25 ou plusieurs autres composés actifs (c'est-à-dire autres que les composés de l'invention), tels que les composés classiques, comme LiCoO_2 , LiNiO_2 , les oxydes de manganèse, en particulier, de structure spinelle $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (avec $0 \leq x \leq 0,33$), par exemple LiMn_2O_4 , les
30 composés de la famille isotype de l'olivine, tels que $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$, par exemple LiFePO_4 , les composés de la

structure du Nasicon, les matériaux d'insertion du lithium du type orthosilicate décrits dans le document US-A-6 085 015, et les matériaux décrits dans le document EP-A2-1 195 825.

5 L'invention concerne, en outre, une électrode positive comprenant le matériau actif, tel qu'il est décrit plus haut.

10 Outre, le matériau actif d'électrode proprement dit, une électrode positive selon l'invention comprend généralement un matériau conducteur électronique, qui est, de préférence, du carbone, sous forme quelconque, tel que le noir de carbone, le noir d'acétylène, le graphite ou le coke, etc.

15 L'électrode positive comprend, en outre, un liant polymère.

Ledit liant polymère est choisi généralement parmi les polymères fluorés, les élastomères et les composés cellulosiques.

20 Le polymère fluoré peut être choisi, par exemple, parmi les polymères et copolymères du fluorure de vinylidène et les polymères et copolymères du tétrafluoroéthylène.

25 L'électrode positive comprend généralement de 75 à 95 % en poids de matériau actif, de 2 à 15 % en poids de matériau conducteur et de 3 à 10 % en poids de liant polymère.

30 Pour préparer l'électrode positive, on mélange le matériau actif d'électrode, le matériau conducteur et le liant polymère dissout dans un solvant. On applique le mélange, par exemple par

enduction sur un substrat en un matériau conducteur, par exemple en aluminium, généralement sous la forme d'une feuille, et on sèche le substrat sur lequel a été appliqué le mélange par chauffage, éventuellement sous vide.

L'invention est relative, en outre, à un accumulateur, tel qu'un accumulateur au lithium, comprenant ladite électrode positive.

Un tel accumulateur comprend généralement, outre ladite électrode positive, une électrode négative, un séparateur et un électrolyte. L'électrode négative peut être réalisée en un matériau choisi généralement parmi le lithium métallique, les alliages de lithium, le carbone, de préférence l'électrode négative est à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Le séparateur est généralement réalisé en un polymère microporeux, tel que du polypropylène ou...

Enfin, l'électrolyte comprend un solvant et un sel conducteur ; le solvant est généralement choisi parmi le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, le carbonate de diméthyle, le carbonate de diéthyle, le carbonate d'éthyle et de méthyle, la γ -butyrolactone, le sulfolane, les éthers de dialkyle (en C_{1-4}) d'éthylène glycol ou de polyéthylène glycol, par exemple de diéthylène glycol, triéthylène glycol, tétraéthylène glycol, et leurs mélanges.

Un solvant préféré est un mélange de carbonate d'éthylène et de carbonate de diméthyle.

Le sel conducteur est choisi généralement parmi l'hexafluorophosphate de lithium, le LiPF_6 ,

LiAsF₆, LiBF₄, le trifluorométhanesulfonate, et leurs mélanges.

L'invention concerne enfin un dispositif électrochrome comprenant le composé selon l'invention.

5 Dans un tel dispositif électrochrome, le composé ou un matériau comprenant le composé selon l'invention est souvent sous forme d'un dépôt sur un substrat, par exemple sur du verre. Le passage de courant, c'est-à-dire l'intercalation/désintercalation
10 du lithium, modifie les propriétés optiques du matériau, par exemple la couleur de celui-ci, il est ainsi possible d'obtenir une vitre dont la couleur varie. Sinon, le fonctionnement est identique à celui de l'accumulateur.

15 L'invention va maintenant être décrite, en référence aux exemples suivants, donnés à titre illustratif et non limitatif.

Exemple 1

20

Dans cet exemple, selon l'invention, on prépare le composé de formule LiFePO₄.

Le complexe nitrilotriacétique du fer (III), noté FeNTA, est tout d'abord synthétisé en
25 portant à ébullition, pendant 1 heure, une solution aqueuse contenant 17 g de sulfate de fer (III), Fe₂(SO₄)₃, et 8 g d'acide nitrilotriacétique, N(CH₂CO₂H)₃. Le sel de fer (III), initialement insoluble, se solubilise entièrement vers 60°C
30 (P = 1 atm). A l'ébullition, on commence à voir apparaître le complexe de couleur jaune vif. Au

refroidissement, celui-ci précipite au fond du réacteur. Un lavage à l'eau froide permet de le débarrasser des différents sous-produits de la réaction. La poudre est ensuite séchée à l'étuve à 30°C pendant une nuit.

5 5 g du complexe de fer (III) précédent sont ensuite introduits dans un réacteur autoclave PARR® 4842, avec une solution (800 mL) d'hydrogénophosphate de lithium, Li_2HPO_4 , à 10 0,0256 mol.L⁻¹.

Le réacteur est ensuite scellé hermétiquement. Le milieu réactionnel est alors porté à 200°C, sous agitation. La pression, dans l'autoclave, est fixée par la vapeur d'eau (diagramme d'état P, T de 15 l'eau) et atteint, à cette température de consigne, la valeur de 20 bars. Après 2 heures de chauffage, l'agitation est arrêtée et le mélange est refroidi lentement, soit par inertie du réacteur (durée du refroidissement : 12 heures), soit « par paliers ».

20 Lorsque le réacteur est revenu à la température ambiante et à la pression atmosphérique, le réacteur peut être ouvert et la poudre récupérée. La poudre est ensuite lavée à l'eau déionisée et séchée sous vide à 60°C.

25 Le diagramme de diffraction des rayons X réalisé sur la poudre issue de cette synthèse montre, quelque soit le mode de refroidissement utilisé, linéaire par inertie ou par paliers, une absence de pics parasites. Toutes les raies peuvent, en effet, 30 être indexée dans le système orthorhombique de la triphylite, LiFePO_4 .

Les analyses physico-chimiques, à savoir le dosage redox, l'analyse élémentaire, et les analyses morphologiques, à savoir microscopie électronique à balayage MEB et granulométrie, du matériau synthétisé
5 permettant d'affirmer qu'il s'agit de LiFePO_4 pur.

On trouve, en effet, moins de 1 % de fer (III) sur l'ensemble du fer présent dans l'échantillon.

Si l'on effectue un refroidissement par inertie du réacteur, de 220°C à l'ambiante en 12
10 heures, le produit obtenu se présente sous la forme de cylindres d'un diamètre moyen de $20\text{ }\mu\text{m}$, d'une longueur moyenne de $50\text{ }\mu\text{m}$ (voir la figure 2).

Si l'on effectue un refroidissement par paliers, en abaissant la température de 50°C , toutes
15 les 30 minutes, le produit obtenu se présente sous la forme de cubes d'arête moyenne de $15\text{ }\mu\text{m}$ (voir la figure 3).

A titre de comparaison, du LiFePO_4 préparé par la voie classique « tout solide », c'est-à-dire
20 dans laquelle les précurseurs solides sont chauffés entre 400°C et 800°C , en dehors de toute présence de solvant, a une teneur en Fe^{3+} supérieure à 5 %, et est constitué de particules « inhomogènes », très peu homogènes, agglomérées (voir figure 1).

25

Exemple 2

Dans cet exemple, on fabrique un accumulateur dont l'électrode positive comprend le
30 composé selon l'invention, proposé dans l'exemple 1.

a) Préparation de l'électrode positive

5 Le produit obtenu à l'exemple 1 est mélangé
à 80 % en masse à du noir d'acétylène (Super P, MMM
Carbon, Belgique) (10 %) et du poly(fluorure de
vinylidène) (Solef 6020, SOLVAY, Belgique) (10 %)
dissous dans de la n-méthyl-pyrrolidone. Le mélange est
10 ensuite enduit sur une feuille d'aluminium, puis séché
à 60°C, puis 100°C sous vide.

b) Fabrication de l'accumulateur

15 L'électrode positive ainsi réalisée est
introduite dans une cellule type « pile bouton » format
2032. L'électrode négative est préparée de la même
manière, mais le matériau actif est $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Le
séparateur est constitué d'un film de polypropylène
20 microporeux (Celgard® 3200, Aventis). L'électrolyte
utilisé est composé de carbonate d'éthylène, de
carbonate de di-méthyle, et d'hexafluorophosphate de
lithium (LiPF_6) (Electrolyte Selectipur LP30, Merck,
RFA).

25

c) Essai de l'accumulateur

 A 25°C, la batterie ainsi constituée opère
entre 3 V et 1,0 V et permet l'extraction/insertion
30 réversible de lithium correspondant à environ 100 mAh/g
de composé actif positif à un régime de C/2 (charge ou

décharge en 2 heures). Autrement dit, sa capacité spécifique à C/2 est de 100 mAh/g. A titre de comparaison, le même accumulateur dans lequel l'électrode positive comprend du LiFePO_4 préparé par la
5 voie de synthèse « tout solide » présente une capacité spécifique à C/2 de 100 mAh/g.

Tableau I

Caractéristiques Etudiées Sur LiFePO_4	Voies de synthèse tout solide	Procédé selon l'invention (exemple 1)
% Fe^{3+} dans l'échantillon	> 5 %	< 1 %
Morphologie	Particules inhomogènes	Particules homogènes
Capacité spécifique à C/2	50 mAh/g	100 mAh/g

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un composé d'insertion d'un métal alcalin, dans lequel on réalise
5 les étapes successives suivantes :

a) on met en contact un complexe organique d'un métal de transition ou d'un mélange de métaux de transition M dans un état d'oxydation supérieur à 2, avec un métal
10 alcalin A sous forme ionique, et avec une espèce de formule $H_b(XO_4)$, où X est choisi parmi Si, S, Al, P, Ge, As, Mo, et b vaut de 0 à 5, dans un milieu liquide dans une enceinte fermée ; on porte l'enceinte à
15 une température T qui permet la décomposition du complexe organique dans ledit milieu liquide ;

b) on ramène la température et la pression dans l'enceinte jusqu'à la température ambiante et la pression atmosphérique et
20 l'on récupère le composé d'insertion d'un métal alcalin de formule $AMXO_4$, dans laquelle M est à l'état d'oxydation +2.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le métal M est dans un état d'oxydation de 3 à 5, de préférence, dans un état d'oxydation égal à 3.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel M est choisi parmi les métaux de transition, tels que Mn, Fe, Ni, Co
30 et leurs mélanges.

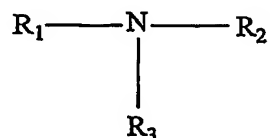
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le métal alcalin A est choisi parmi Li et Na.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le métal alcalin A sous forme ionique est sous la forme d'un sel de métal alcalin $A_aH_b(XO_4)$ où a vaut de 1 à 5.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel X est P.

10 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, dans lequel le sel de métal alcalin est Li_2HPO_4 .

15 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le complexe organique comprend le métal M lié à un ligand organique choisi parmi les composés de formule :



20 dans laquelle au moins un parmi R_1 , R_2 et R_3 comprend au moins un atome d'oxygène.

9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel, dans le ligand organique R_1 , R_2 et R_3 sont indépendamment choisis parmi les radicaux carboxyalkyle (1-4C), tels que carboxyméthyle, et carboxyéthyle.

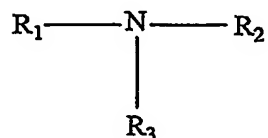
25 10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel, le ligand organique est l'acide nitriloacétique $N(CH_2CO_2H)_3$ ou l'acide éthylènedioxyéthylènedinitriletétraacétique (EGTA).

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le milieu liquide, dans l'étape a), est choisi parmi l'eau ; les solvants organiques, tels que les alcanes liquides, par exemple le dodécane, le tributylphosphate (TBP) ; et leurs mélanges.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel, à l'issue de l'étape b), le composé est lavé, puis séché, éventuellement sous vide.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le complexe organique est préparé dans une étape préalable à l'étape a) en mettant en contact, dans un milieu liquide, un sel du métal M à l'état d'oxydation supérieur à 2 avec un composé organique.

14. Procédé selon la revendication 13, dans lequel le composé organique est choisi parmi les composés de formule :



dans laquelle au moins un parmi R_1 , R_2 et R_3 comprend au moins un atome d'oxygène.

15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel, dans le composé organique, R_1 , R_2 et R_3 sont indépendamment choisis parmi les radicaux carboxyalkyle (1-4C), tels que carboxyméthyle, et carboxyéthyle.

16. Procédé selon la revendication 15, dans lequel le composé organique est l'acide nitriloacétique $N(CH_2CO_2H)_3$ ou l'acide éthylènedioxyéthylènedinitriletétraacétique.

5 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, dans lequel le sel du métal M est choisi parmi les nitrates, sulfates, chlorures acétates, citrates, carboxylates, du métal M.

10 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 17, dans lequel le milieu liquide est choisi parmi l'eau ; les solvants organiques, tels que les alcanes liquides, par exemple le dodécane, le tributylphosphate (TBP) ; et leurs mélanges.

15 19. Composé d'insertion d'un métal alcalin de formule $AM(XO_4)$, où A est choisi parmi les métaux alcalins, X est choisi parmi Si, S, Al, P, Ge, As, et Mo, et M est à l'état d'oxydation +2, caractérisé en ce qu'il présente une teneur en métal (M) à un état d'oxydation supérieur à 2, par exemple en métal M
20 (III), inférieure à 5 % en poids, de préférence inférieure à 1 % en poids.

20. Composé selon la revendication 19, qui se présente sous la forme de particules ou grains.

25 21. Composé selon la revendication 20, dans lequel les particules ont la forme de cylindres, de cubes, ou de polyèdres.

30 22. Composé selon l'une quelconque des revendications 20 à 21, dans lequel les particules présentent une morphologie parfaitement contrôlée, homogène.

23. Composé selon l'une quelconque des revendications 20 à 22, dans lequel l'écart à la valeur moyenne de la taille des particules est inférieur à 20 %, de préférence inférieur à 10 %, de préférence encore inférieur à 1 %.

24. Matériau actif d'électrode contenant un ou plusieurs composés selon l'une quelconque des revendications 19 à 23 ou préparés par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, éventuellement associé(s) à un ou plusieurs autres composés actifs, tels que LiCoO_2 , LiNiO_2 , les oxydes de manganèse, en particulier, de structure spinelle $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{-xO}_4$ (avec $0 \leq x \leq 0,33$), par exemple LiMn_2O_4 , les composés de la famille isotype de l'olivine, tels que $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$, par exemple LiFePO_4 , les composés de la structure du Nasicon, et les matériaux d'insertion du lithium du type orthosilicate.

25. Electrode positive comprenant le matériau actif selon la revendication 24.

26. Accumulateur comprenant l'électrode selon la revendication 25.

27. Accumulateur selon la revendication 26, comprenant une électrode négative à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

28. Dispositif électrochrome comprenant le composé selon l'une quelconque des revendications 19 à 23, ou préparé par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18.

1 / 1

FIG. 1



FIG. 2



FIG. 3



BEST AVAILABLE COPY